

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09235636 A**

(43) Date of publication of application: **09.09.97**

(51) Int. Cl

C22C 18/00
B22F 9/08
H01M 4/06
H01M 4/42

(21) Application number: **08067259**

(22) Date of filing: **28.02.96**

(71) Applicant: **DOWA MINING CO LTD**

(72) Inventor: **NAGATA HIDEKI**
ICHIYA KENJI
SAITO KAZUYA

(54) **ZINC ALLOY POWDER FOR ALKALINE BATTERY
AND ITS PRODUCTION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a zinc alloy powder for alkaline battery, being inexpensive and excellent in fluidity and capable of preventing the clogging of an injection nozzle at the time of filling a gel-like zinc cathode agent, by performing atomizing by using compressed air alone as a gas source and its production.

SOLUTION: Because a molten zinc alloy controlled to $\cong 460^{\circ}\text{C}$ is atomized, in this method, by using compressed air alone as a high pressure gas source to form a zinc alloy powder, this zinc alloy powder has a characteristic, e.g. of having 40-75sec fluidity (by

JISZ2502 metal powder fluidity measuring method) and 2.0-3.0 aspect ratio at 80-150mesh. As a result, the clogging of a nozzle in a battery integration stage can be removed, and workability can be remarkably improved.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-235636

(43)公開日 平成9年(1997)9月9日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C	18/00		C 2 2 C 18/00	
B 2 2 F	9/08		B 2 2 F 9/08	A
H 0 1 M	4/06		H 0 1 M 4/06	U
	4/42		4/42	

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平8-67259	(71)出願人	000224798 同和鉱業株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号
(22)出願日	平成8年(1996)2月28日	(72)発明者	永田 秀樹 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	一鶴 健治 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(72)発明者	斎藤 和也 東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同 和鉱業株式会社内
		(74)代理人	弁理士 丸岡 政彦

(54)【発明の名称】 アルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】 圧縮空気だけをガス源としてアトマイズすることにより、低廉で流動性が良く、ゲル状亜鉛負極剤充填の際、注入ノズルの詰まりが防止されるアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法の提供。

【構成】 本発明の方法によれば、460℃以上に制御された亜鉛合金溶湯を、高圧ガス源として圧縮空気だけを用いてアトマイズして亜鉛合金粉末を生成するので、該亜鉛合金粉末は流動度(J I S Z 2 5 0 2の金属粉の流動度測定方法による)が40~75秒で、80~150メッシュのアスペクト比が2.0~3.0の範囲である等の特性を有し、電池の組み込み工程でのノズルの閉塞が解消され、作業性が大幅に向上する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の流動性がJISZ2502の金属粉の流動度測定方法で測定した場合、流動度として40～75秒/50gであることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項2】 精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の80～150メッシュに分級したもののアスペクト比の平均値がメジアン値で2.0～3.0の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項3】 精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の流動性がJISZ2502の金属粉の流動度測定方法で測定した場合、流動度として40～75秒/50gであり、かつ該粉末の80～150メッシュに分級したもののアスペクト比の平均値がメジアン値で2.0～3.0の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項4】 前記添加金属がAl、BiおよびInである請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項5】 前記添加金属がAl、BiおよびInである請求項2記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項6】 前記添加金属がAl、BiおよびInである請求項3記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項7】 前記添加金属による合金成分がAl0.001～0.01重量%、Bi0.001～0.05重量%およびIn0.01～0.1重量%である請求項1記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項8】 前記添加金属による合金成分がAl0.001～0.01重量%、Bi0.001～0.05重量%およびIn0.01～0.1重量%である請求項2記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項9】 前記添加金属による合金成分がAl0.001～0.01重量%、Bi0.001～0.05重量%およびIn0.01～0.1重量%である請求項3記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。

【請求項10】 精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯を直径1～5mmの穴を有するセラミック製ノズルを用いて下方に細流下させ、この細流に高圧ガスを噴射して粉化させるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法において、上記合金化した溶湯の温度が460℃以上であり、かつ上記高圧ガスが圧縮空気であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アルカリ電池の負極剤（負極活物質）となる亜鉛合金粉末およびその製造方法

に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、アルカリ乾電池用電池の負極剤としては亜鉛または亜鉛合金粉末が用いられている。亜鉛は水素過電圧が高いことや価格が比較的低廉であることから好んで負極剤として用いられている。

【0003】 この亜鉛合金粉末は電解液およびゲル化剤と混合しゲル状亜鉛負極剤とした後、単3型や単4型等のセルに注入しアルカリ乾電池として組み込むが、流動性の劣る亜鉛合金粉末を使用した場合、計量性が劣ったり、特にボタン電池等の小型のセルにゲル状亜鉛負極剤を注入する場合に注入ノズルが閉塞したりする問題があった。

【0004】 亜鉛粉の流動性は粒子の形状に影響され、球状に近いものほど流動性が良いことが知られている。しかし、亜鉛溶湯に高圧ガスを噴射して粉化させるいわゆるアトマイズ法において製造される亜鉛粉の粒子の形状は、アトマイズの際に生成する粒子表面の酸化皮膜が液滴の粘性を大きくするため、球状とはならず紡錘状もしくは涙状のものとなり易い。そのため、こうした粒子形状の亜鉛粉を使用したゲル状亜鉛負極剤は、粒子同士が絡み合って摩擦が大きく流動性が劣るという欠点を有していた。

【0005】 そこで、流動性の良い亜鉛粉を得るために粒子を球状化させる方法が種々提案されている。ところで、亜鉛粉の粒子形状は雰囲気および噴射ガス中の酸素濃度に影響され、酸素濃度が低いほど球状に近くなることが知られており、真球状の亜鉛粒子を得るために雰囲気中の酸素を8%以下とすることで、流動性の高い亜鉛粉を得る方法が提案されている（特公昭60-9081、9082）。

【0006】 しかし、この方法では流動性は改善されるが、不活性ガスを使用することと酸素濃度をコントロールするため高価な設備が必要となり、製造された亜鉛粉も高価なものとならざるを得ない。また、この粒子を使用してゲル化させた場合ゲル状亜鉛負極剤の流動性の向上は図れるものの、粒子同士の接触点が減少することおよび粒子の表面積が小さくなるため反応性が乏しくなり、電池に組み込んだ場合、放電利用率が低下するという問題があった。

【0007】 そこでこの球状の亜鉛粉と紡錘状もしくは涙状等異形の粒子を混合しゲル状亜鉛負極剤を形成するという方法が提案されている（特開平7-254406）。

【0008】 しかし、この方法ではゲル状亜鉛負極剤の流動性は改善されるが、2種類の亜鉛粉を均一混合するための工程が増えることによるコストアップと混合中に混合機からの汚染の危険性という問題が発生することが十分に考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、亜鉛粉末を乾電池の負極剤として組み込む際には流動性の良否が重要であり、上記のアトマイズ用の噴射ガス中の酸素濃度を低くして球状に近い亜鉛粉を得る方法も、また球状の亜鉛粉に紡錘状もしくは涙状などの亜鉛粉を混合して負極剤を形成する方法も一長一短があり、それぞれ放電利用率の低下やコストアップといった課題を抱えるものであった。

【0010】したがって本発明の目的は、圧縮空気だけをガス源としてアトマイズすることにより、低廉で流動性が良く、ゲル状亜鉛負極剤充填の際、注入ノズルの詰まりが防止されるアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究の結果、雰囲気および噴射ガス中の酸素濃度だけでなく、アトマイズ時の溶湯温度が亜鉛粉末の流動性に影響し、溶湯温度を制御することで亜鉛粉末の流動性が改善されることを見だし本発明に到達した。

【0012】すなわち本発明は第1に、精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の流動性がJIS Z 2502の金属粉の流動度測定方法で測定した場合、流動度として40～75秒/50gであることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第2に、精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の80～150メッシュに分級したもののアスペクト比の平均値がメジアン値で2.0～3.0の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第3に、精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯からアトマイズされたアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、該粉末の流動性がJIS Z 2502の金属粉の流動度測定方法で測定した場合、流動度として40～75秒/50gであり、かつ該粉末の80～150メッシュに分級したもののアスペクト比の平均値がメジアン値で2.0～3.0の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第4に、前記添加金属がAl、BiおよびInである上記第1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第5に、前記添加金属がAl、BiおよびInである上記第2に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第6に、前記添加金属がAl、BiおよびInである上記第3に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第7に、前記添加金属による合金成分がAl 0.001～0.01重量%、Bi 0.001～0.05重量%およびIn 0.01～0.1重量%である上記第1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第8に、前記添加金属による合金成分がAl 0.001～0.01重量%、Bi 0.001～0.05重量%およびIn 0.01～0.1重量%で

ある上記第2に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第9に、前記添加金属による合金成分がAl 0.001～0.01重量%、Bi 0.001～0.05重量%およびIn 0.01～0.1重量%である上記第3に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末；第10に、精製した熔融亜鉛を添加金属で合金化した溶湯を直径1～5mmの穴を有するセラミック製ノズルを用いて下方に細流下させ、この細流に高圧ガスを噴射して粉化させるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法において、上記合金化した溶湯の温度が460℃以上であり、かつ上記高圧ガスが圧縮空気であることを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法を提供するものである。

【0013】

【作用】本発明では通常使用される工業用精製亜鉛を原料とし、この亜鉛を溶解し、Al、In、Biの合金成分を添加して亜鉛合金とする。

【0014】Alは亜鉛に合金化することにより、合金粉末粒子の表面を平滑にし、反応性に関係する表面積を減少させ、ガス発生を抑制する効果があり、Inは合金粉末表面の水素過電圧を高めて電池として保存中の腐食によるガス発生を抑制する作用があり、Biも同様に放電前のガス発生を抑制するが放電後のガス発生を増大する傾向があり、これらの添加元素は、Al 0.001～0.1重量%、Bi 0.001～0.05重量%、In 0.01～0.1重量%の成分範囲で含有するのが好ましく、これらの範囲を逸脱したり、単独で含有されてもその効果は得られない。

【0015】本発明では所定量の特定元素を混合熔融して合金化した後、圧縮空気だけをガス源として用いてアトマイズすることにより、流動性が向上した亜鉛合金粉末を得ることができ、これをそのままアルカリ電池の負極活物質として用いることができる。

【0016】亜鉛合金粉末の流動性はJIS Z 2502の金属粉の流動度測定方法で測定した場合、その流動度はなるべく小さい方が良いが、40～75秒/50gであることが好ましい。これは75秒/50gを超えると、亜鉛合金粉を電解液とゲル化剤とによりゲル状の負極剤を形成して乾電池のセルに組み込む場合、ゲル注入ノズルの閉塞が著しくなるためであり、40秒/50g未満では球状に近い粒子の割合が多くなり過ぎるため、前述の理由で放電利用率が低下してしまうからである。

【0017】アルカリ電池用に使用される亜鉛合金粉は通常35～200メッシュ程度の粒度のものが使用されるが、その粒子形状は粒度によって異なっており、大きい粒度のものは円盤状に近く、小さい粒度のものは細長くなる。そのため、粒子形状を比較する場合には広い粒度のままで形状測定すると、測定値のばらつきが大きくなり正確な形状の測定ができなくなるため、測定する際は粒度を揃えた方が好ましい。そこで、粒子形状の代表値として比較的大きな割合を占める80～150メッ

の粒度のアスペクト比を測定した。ここで、アスペクト比とは粒子を顕微鏡で観察し、その長軸と短軸の長さを求め長軸/短軸の比を算出した値である。

【0018】流動性を向上するためには前述の通りアスペクト比が小さいものほど良いが、アスペクト比の値としては2.0~4.0の範囲であることが好ましい。アスペクト比が2.0未満となると球状に近すぎるため表面積が小さくなり、電池に組み込んで放電させた場合、反応面積が小さくなること、接触点が減少すること等から放電利用率が低下するためである。また、アスペクト比が4.0より大きくなると粒子同士が絡み易くなるため摩擦力が大となり流動性が著しく劣るためである。

【0019】溶湯温度を460℃以上にするアトマイズ法によって得た亜鉛合金粉の流動性が良くなる理由は以下のように考えられる。すなわち、亜鉛合金粉末の流動性は粒子の形状に起因し、この粒子形状はアトマイズ時に生じる微細な液滴の粘性に左右されるが、この粘性は酸素濃度だけでなく、溶融亜鉛合金自体の粘性が大きく左右する。

【0020】一般的に金属の溶融物は温度が高い程、その粘性は小さくなることが知られており、亜鉛の溶融物も粘性は温度が高くなるほど小さくなる。ここで、溶湯の温度が低く粘性が大きい場合に圧縮空気を噴射してアトマイズすると微細な液滴とならず、その粒子は細長い形状のものとなり易い。しかし、溶湯自体の温度が高く粘性の小さい場合に圧縮空気を噴射してアトマイズすると、圧縮空気の溶湯に対する粉碎能力が高くなるため、粒子の形状は細長い形状とはならず球状に近い粒子が生成する。

【0021】また、圧縮空気をガス源として使用した場合は、不活性ガスを用いた場合に比較して粒子表面に酸化皮膜が生成し易くなり、これが粒子表面の表面張力を高くして粒子が球状になろうとする作用を妨害するが、溶湯温度を高くすることで液滴自体の粘性が小さくなるため酸化皮膜の生成により粘性が高くなる傾向に打ち勝って比較的球状に近い亜鉛粉が生成されるものと考えられる。

【0022】本発明において溶湯温度を460℃以上としたのは460℃未満では溶湯の粘性が高く、流動性向上のために十分な効果が得られないからである。また溶

湯の温度は650℃以下とするのが好ましい。なぜなら650℃を超えると流動性の向上には効果的であるが、アトマイズされた亜鉛粉表面の酸化皮膜が厚くなり、この酸化皮膜が電池に組み込み放電させた場合に内部抵抗が大きくなり、電池の放電特性が劣るためである。また650℃を超える温度では溶融亜鉛の酸化および揮散が著しくなり、実操業には向かないからである。したがって、これらの作用によりアトマイズ時の溶湯温度を460~650℃にコントロールすることで粒子形状が球状に近くなり生成する亜鉛粉の流動性が向上するものと考えられる。

【0023】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0024】

【実施例】純度99.995%以上の溶融した金属亜鉛に各添加元素を表1に示す含有量となるように添加し溶解した。

【0025】次にこの溶融物の温度を同じく表1に示す所定の温度に制御し圧縮空気だけをガス源として噴霧し、アトマイズ法により粉体化して亜鉛合金粉末を作成した。

【0026】この亜鉛合金粉末を35~200メッシュに分級したものについて、流動性を評価するためにJIS Z 2502の方法で流動度(秒/50g)を測った(表1)。

【0027】また、亜鉛合金粉末粒子の形状については形状が粒度によって異なるため、亜鉛合金粉末をさらに80~150メッシュに分級したものについてその粒子を顕微鏡で観察し、その長軸と短軸の長さを測定し、長軸/短軸の比をアスペクト比として算出した。このアスペクト比の算出にあたっては粒子を100個以上測定し、その平均値としてメジアン値を用いた。

【0028】

【比較例】実施例と同様に各添加元素を表1に示す含有量となるように添加して調製した溶湯の温度を440℃に制御した以外は実施例の要領に従って亜鉛合金粉末を作成し、測定結果を表1に示した。

【0029】

【表1】

試験番号		合金組成 (ppm)				溶湯温度 (℃)	流動度 (秒/50g)	アスペクト比 (長軸/短軸)
		A l	B i	I n	Z n			
実施例	1	30	120	500	残部	460	66	3.0
	2	30	120	500	残部	500	54	2.6
	3	30	120	500	残部	540	50	2.2
	4	30	120	500	残部	580	48	2.2
	5	30	120	500	残部	600	48	1.7
	6	30	120	500	残部	640	47	2.8
	7	30	300	500	残部	460	53	2.6
	8	30	300	500	残部	500	50	2.7
	9	30	300	500	残部	540	49	2.3
	10	30	300	500	残部	580	50	2.0
	11	30	300	500	残部	600	49	1.8
比較例	12	30	120	500	残部	440	86	4.7
	13	30	300	500	残部	440	100	4.3

表1の結果からわかるように、460℃以上で640℃までの溶湯をアトマイズして得られた本発明による亜鉛合金粉末の流動度は47～66秒/50gの範囲であるのに対し、溶湯温度を440℃でアトマイズしたものはアスペクト比が4.0を超え、流動性が悪くその流動度は86～100秒/50gである。

【0030】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の方法によ

れば、雰囲気中の酸素濃度を制御したり、不活性ガスをガス源として使用することなく圧縮空気だけを噴射する簡便な方法で流動性の良い亜鉛合金粉末が得られるので、これをアルカリ電池用の負極活物質として用いれば小型乾電池の組み込み工程でのノズルの閉塞が解消され、電池組み込み工程における作業性を大幅に向上できる。